



Кафедра общей и биологической химии

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

1

ВОПРОСЫ, РАССМАТРИВАЕМЫЕ НА ЛЕКЦИИ:

- Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Классификация свободнодисперсных систем по размерам частиц.
- Строение мицеллы лиофобного золя
- Устойчивость коллоидных растворов (лиофобных зольей). Электролитная коагуляция.
- Получение дисперсных систем. Методы диспергирования и конденсации.
- Методы очистки коллоидных растворов.
- Электрокинетические и оптические свойства
- Коллоидная защита

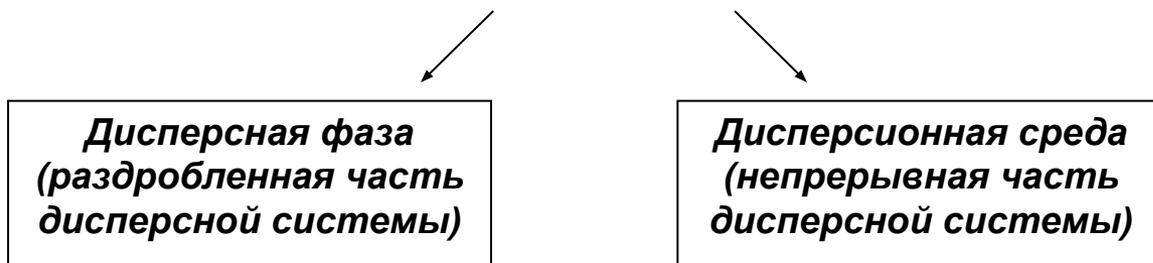


Коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Поверхностные явления – совокупность явлений, связанных с физическими особенностями границ раздела между соприкасающимися фазами.

Дисперсные системы – гетерогенные системы, в которых одна из фаз находится в дисперсном (раздробленном состоянии).

Дисперсная система



Признаки объектов коллоидной химии

1. Гетерогенность (многофазность).

2. Дисперсность (раздробленность).

Меры дисперсности

Поперечный размер частицы (a) – диаметр для сферических частиц (d) и длина ребра для кубических частиц (l).

Дисперсность (D) – величина, обратная поперечному размеру частицы: $D=1/a$.

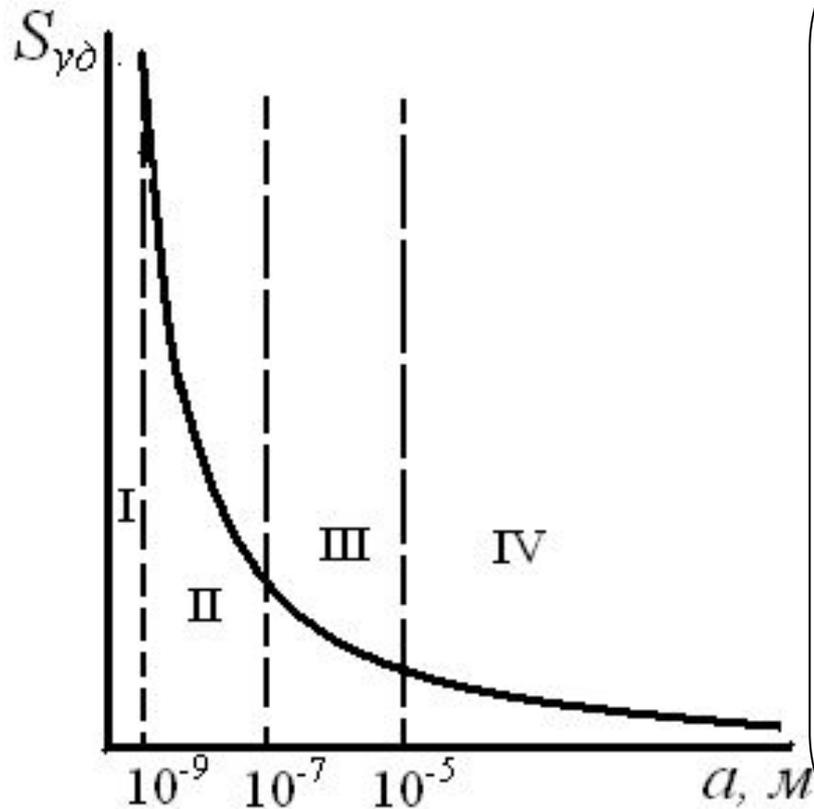
Удельная поверхность ($S_{y\partial}$) – межфазная поверхность, приходящаяся на единицу объема или массы дисперсной фазы:

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{\sum V_{\partial.ф}}$$

$$S_{y\partial} = \frac{\sum S_{\partial.ф}}{m_{\partial.ф}}$$

Частицы сферической формы	$S_{y\partial} = 6 / d = 6D$
Частицы цилиндрической формы	$S_{y\partial} = 4 / d = 4D$
Частицы кубической формы	$S_{y\partial} = 6 / l = 6D$

Зависимость удельной поверхности от размера частиц



**I – молекулярные системы
(истинные растворы)**

$$a < 10^{-9}$$

**II – высокодисперсные,
коллоидные (наносистемы)**

$$10^{-9} < a < 10^{-7}$$

**III – среднедисперсные
(микроретерогенные)**

$$10^{-7} < a < 10^{-5}$$

IV – грубодисперсные

$$a > 10^{-5}$$

Виды дисперсных систем

ДФ	ДС	Обозначение	Примеры
Твердая	Газообразная	Т/Г	Аэрозоли (пыль, дым, смог)
	Жидкая	Т/Ж	Золи (золи металлов в воде, взвеси в природных водах), суспензии, пульпы, пасты, бактерии
	Твердая	Т/Т	Твердые коллоидные растворы (сплавы, цветные стекла, минералы)
Жидкая	Газообразная	Ж/Г	Аэрозоли (туман, облака)
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии (молоко, сырая нефть, кремы)
	Твердая	Ж/Т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах (адсорбенты в растворах, почвы, жемчуг, гели)
Газообразная	Газообразная	Г/Г	Газовые смеси (Не являются гетерогенными)
	Жидкая	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены, мыльные, противопожарные
	Твердая	Г/Т	Пористые и капиллярные тела (адсорбенты, катализаторы, гемостатические губки, пемза, активированный уголь)

Свойства систем различной степени дисперсности

Грубодисперсные системы	Коллоидно-дисперсные системы	Истинные растворы
Гетерогенные	Гетерогенные	Гомогенные
Термодинамически неустойчивы	Термодинамически неустойчивы	Устойчивые
Стареют со временем	Стареют со временем	Не стареют
Частицы не проходят через бумажный фильтр	Проходят	Проходят



**Грубодисперсные
системы**

**Коллоидно-
дисперсные
системы**

**Истинные
растворы**

**Частицы не
проходят через
ультрафильтры
(мембраны)**

Не проходят

Проходят

**Отражают свет,
поэтому
непрозрачны**

**Прозрачные, но
рассеивают свет,
поэтому
опалесцирующие
(дают конус
Тиндаля)**

Прозрачные



СВОЙСТВА
ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ
(КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ)



ЛИОФОБНЫЕ ЗОЛИ

- *Золи (коллоидные растворы)* – высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой.
Размер частиц дисперсной фазы – 10^{-7} - 10^{-5} м.
- *Лиофобные золи* – это золи в которых дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой, т.е. растворяться в ней.



УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА КОНДЕНСАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

1. Золи получают в результате химической реакции;
2. В реакции должны участвовать 2 электролита;
3. Один из электролитов должен быть взят в избытке. Это электролит называют **стабилизатором**;
4. В результате реакции должен быть получен осадок - золь (мелкие твердые частицы – кристаллы).



Мицеллярная теория строения КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

МИЦЕЛЛА -

**это отдельная частица дисперсной
фазы коллоидного раствора с жидкой
дисперсионной средой.**

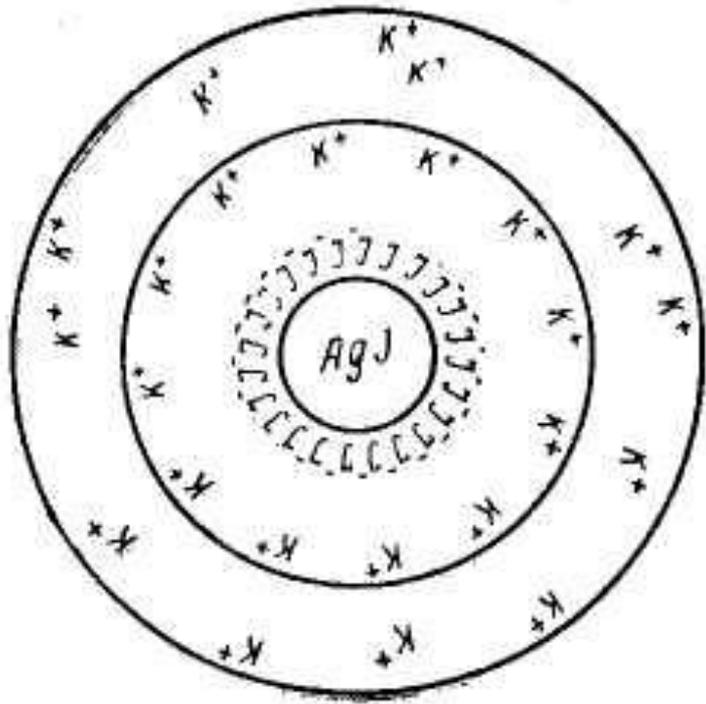


Образование ДЭС путем ионной адсорбции

При выборе ПОИ пользуются **правилом Фаянса-Панета-Пескова**: «На твердой поверхности агрегата в первую очередь адсорбируются ионы, которые:

- входят в состав агрегата;
- способны достраивать кристаллическую решетку агрегата;
- образуют малорастворимое соединение с ионами агрегата;
- изоморфны с ионами агрегата.»





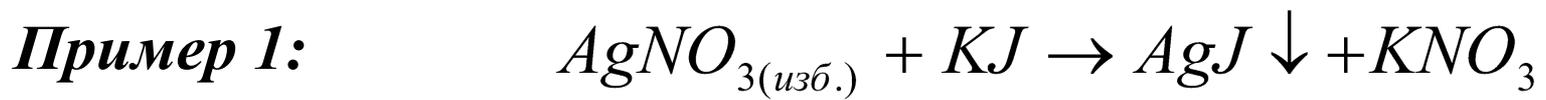
Агрегат вместе с ПОИ составляет **ядро мицеллы**. Заряженное ядро мицеллы, притягивает ПИ из раствора. Часть ПИ образует адсорбционный слой.

Ядро с ПИ плотной части ДЭС образуют **гранулу** или **коллоидную частицу**. Знак заряда коллоидной частицы определяется знаком заряда ПОИ.

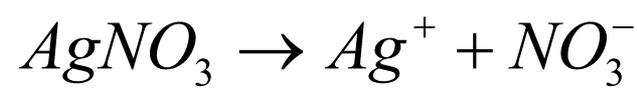
Коллоидную частицу окружают **ПИ диффузной слоя** – остальная часть ПИ, подвергавшихся броуновскому движению и менее прочно связанная с ядром.

В целом образуется **мицелла**. Мицелла в отличие от коллоидной частицы электронейтральна.

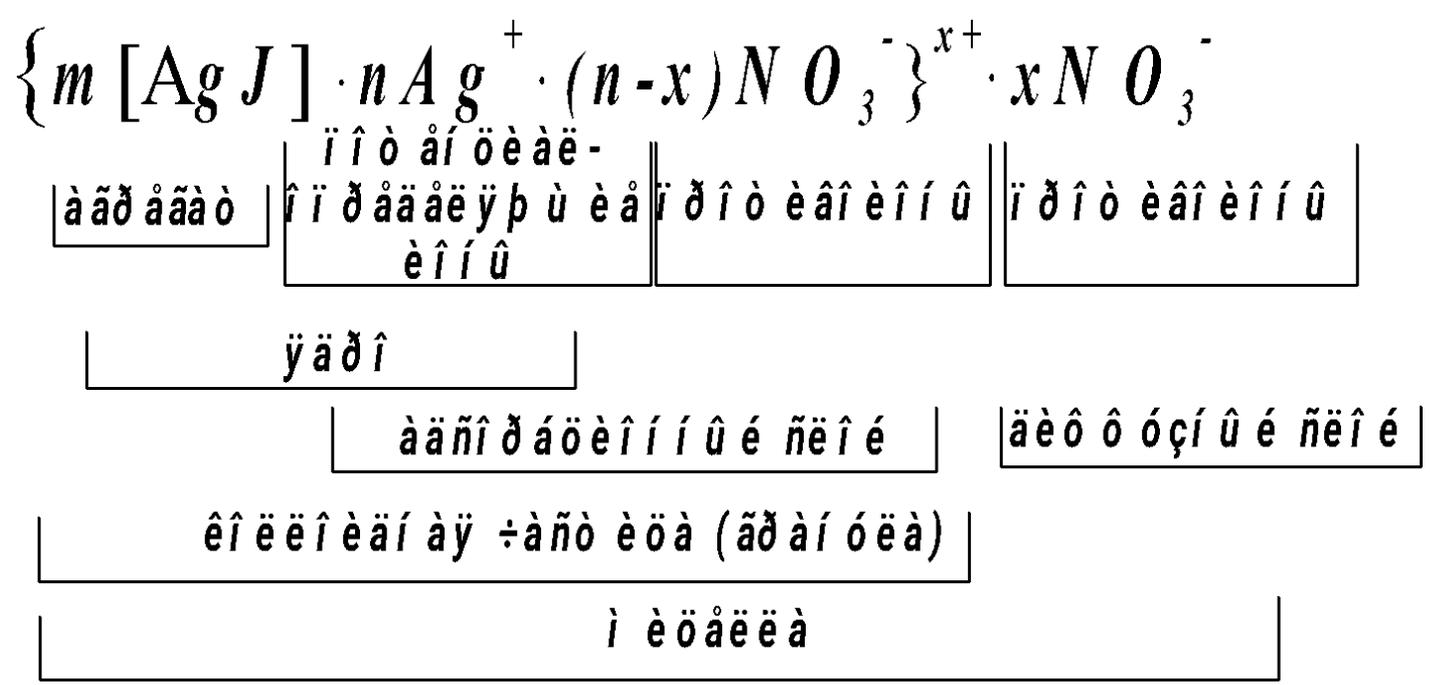


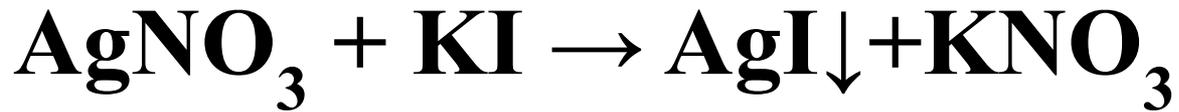


$AgNO_3$ – электролит-стабилизатор, ионы которого образуют ДЭС:



По правилу Фаянса - Пескова, ионы Ag^+ – ПОИ, ионы NO_3^- – ПИ.
 Формула мицеллы:





агрегат

m моль

KI взят в избытке- n моль:



мицелла

гранула



Строение ДЭС

1. ДЭС образован *потенциалопределяющими* ионами (ПОИ), находящимися на поверхности кристалла и эквивалентным количеством *противоионов* (ПИ), находящихся в дисперсионной среде.
2. ПОИ прочно связаны с кристаллом хемосорбционными силами и равномерно распределены по ее поверхности, придавая ей свой заряд.
3. Слой ПИ имеет сложное строение и состоит из двух частей: *адсорбционного* слоя (АС) и *диффузного* слоя (ДС).



4. Адсорбционный слой примыкает к заряженной поверхности твердой частицы и имеет толщину d . ПИ, находящиеся в адсорбционном слое, называются *ПИ адсорбционного слоя*. Они прочно связаны с твердой частицей, перемещаясь вместе с ней и образуя *коллоидную частицу*. ПИ распределены в слое равномерно, поэтому падение потенциала происходит линейно и равно φ_d .
5. Диффузный слой имеет толщину δ , его образуют те ПИ, которые находятся от поверхности кристалла на расстоянии больше d , но меньше δ . Эти ПИ связаны с кристаллом менее прочно, поэтому при его движении они отрываются. ПИ распределены в диффузном слое неравномерно, поэтому падение потенциала происходит нелинейно и равно φ_δ .



6. Полное падение потенциала в ДЭС называется *термодинамическим потенциалом φ^0* :

$$\varphi^0 = \varphi_d + \varphi_\delta$$

Таким образом, в ДЭС происходит полная компенсация зарядов твердой поверхности и противоионов и на границе ДЭС потенциал равен 0.

7. При движении коллоидной частицы ДЭС разрывается. Место разрыва называется *границей скольжения*.

8. На границе скольжения возникает потенциал, который называют *электрокинетическим потенциалом* или *дзета-потенциалом ζ* .



Виды электролитов

По отношению к кристаллу мицеллы электролиты могут быть:

- ✓ индифферентными
- ✓ неиндифферентными



Индифферентные электролиты («безразличные»)

- это электролиты, ионы которых:

- *не могут достроить* кристаллическую решетку твердой частицы (т.е. не содержат ионы, образующие кристалл)

По этой причине ионы этих электролитов:

□ *не могут быть потенциалопределяющими,*

- а значит *не могут поменять* термодинамический потенциал поверхности φ^0 .



Неиндифферентные электролиты («небезразличные»)

- это электролиты, ионы которых:

□ *могут достроить* кристаллическую решетку твердой частицы (т.е. содержат ионы, образующие кристалл);

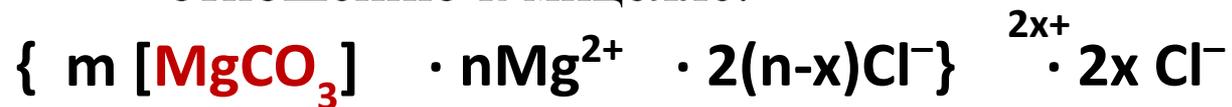
Поэтому ионы этих электролитов:

□ *могут быть потенциалопределяющими,*

□ а значит *могут изменить* термодинамический потенциал поверхности φ^0 .



Например. Определить вид следующих электролитов по отношению к мицелле:



Электролит	Тип электролита	Объяснение
MgCl_2	Н	Содержит Mg^{2+}
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Н	Содержит Mg^{2+}
Na_2CO_3	Н	Содержит CO_3^{2-}
K_2CO_3	Н	Содержит CO_3^{2-}
AgF	И	Не содержит Mg^{2+} и CO_3^{2-}
CuCl_2	И	Не содержит Mg^{2+} и CO_3^{2-}
K_2SO_4	И	Не содержит Mg^{2+} и CO_3^{2-}
Na_3PO_4	И	Не содержит Mg^{2+} и CO_3^{2-}



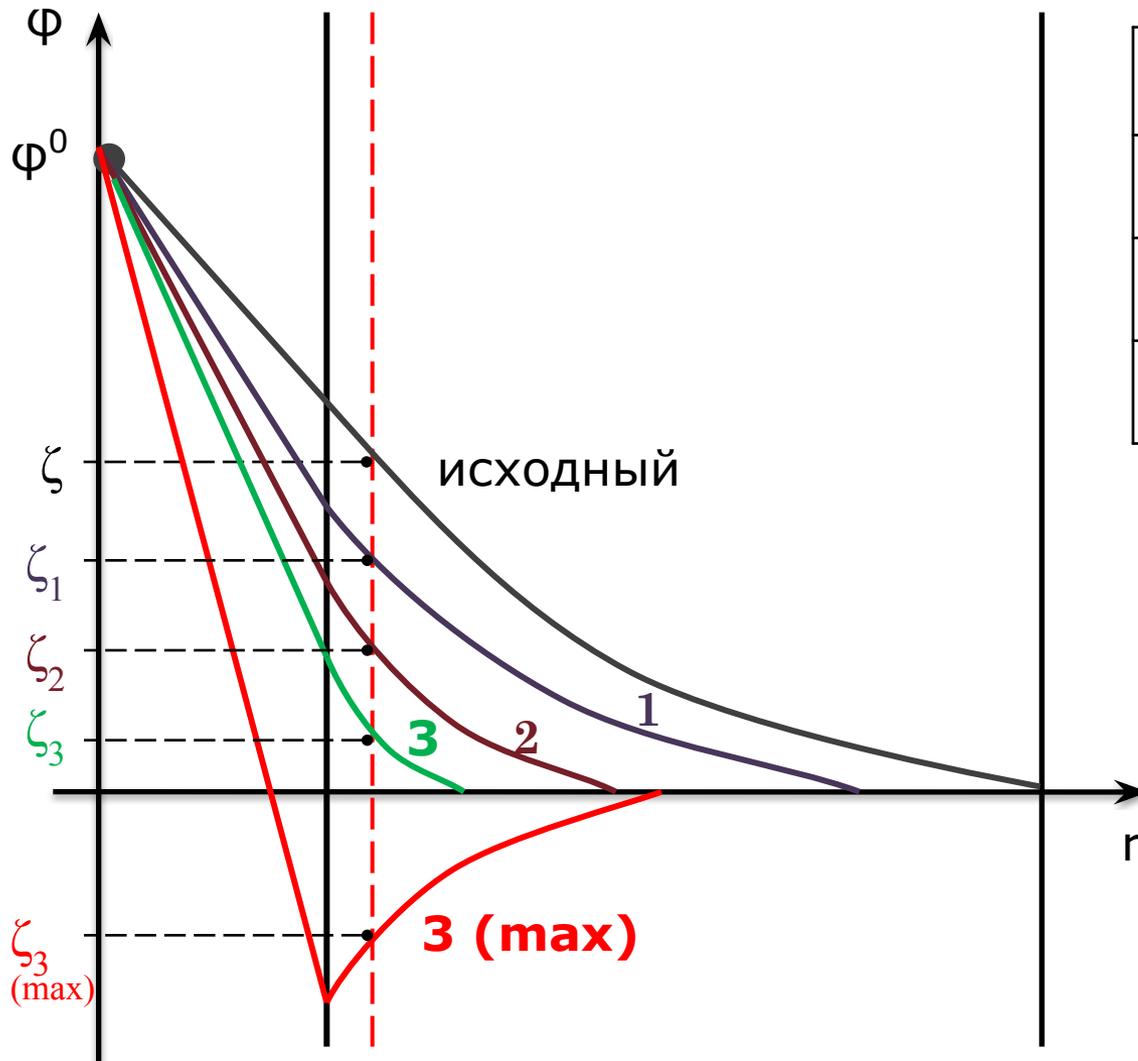
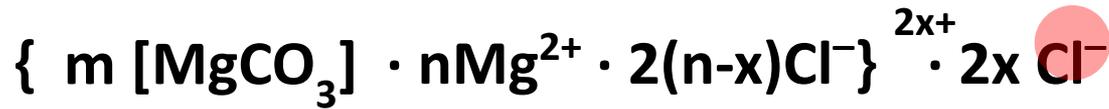
Влияние электролитов на ζ - потенциал

1. Влияние индифферентных электролитов



- добавление индифферентного электролита *не изменяет φ^0* ;
- добавление индифферентного электролита приводит к сжатию ДЭС, т.е. *уменьшению ζ -потенциала*;
- сжимает ДЭС тот ион электролита, у которого знак такой же как у **противоиона** мицеллы. Этот ион называется *ионом-конкурентом*;
- чем больше заряд иона-конкурента, тем сильнее он сжимает ДЭС;
- ион-конкурент *с зарядом 3 и более* и добавленный в **БОЛЬШОМ** количестве, *вызывает перезарядку коллоидной частицы* (адсорбционную перезарядку):
изменяет ζ – потенциал, при неизменном φ^0





№	Эл-т	Ион-конкурент
1	CuCl_2	Cl^-
2	K_2SO_4	SO_4^{2-}
3	Na_3PO_4	PO_4^{3-}

В случае **3 (max)**
изменился знак
 ζ -потенциала
(произошла **перезарядка**
коллоидной частицы).



2. Влияние неиндифферентных электролитов

- добавление неиндифферентного электролита *изменяет φ^0* ;
- Добавление неиндифферентного электролита приводит к сжатию ДЭС, т. е. *уменьшению ζ -потенциала*;

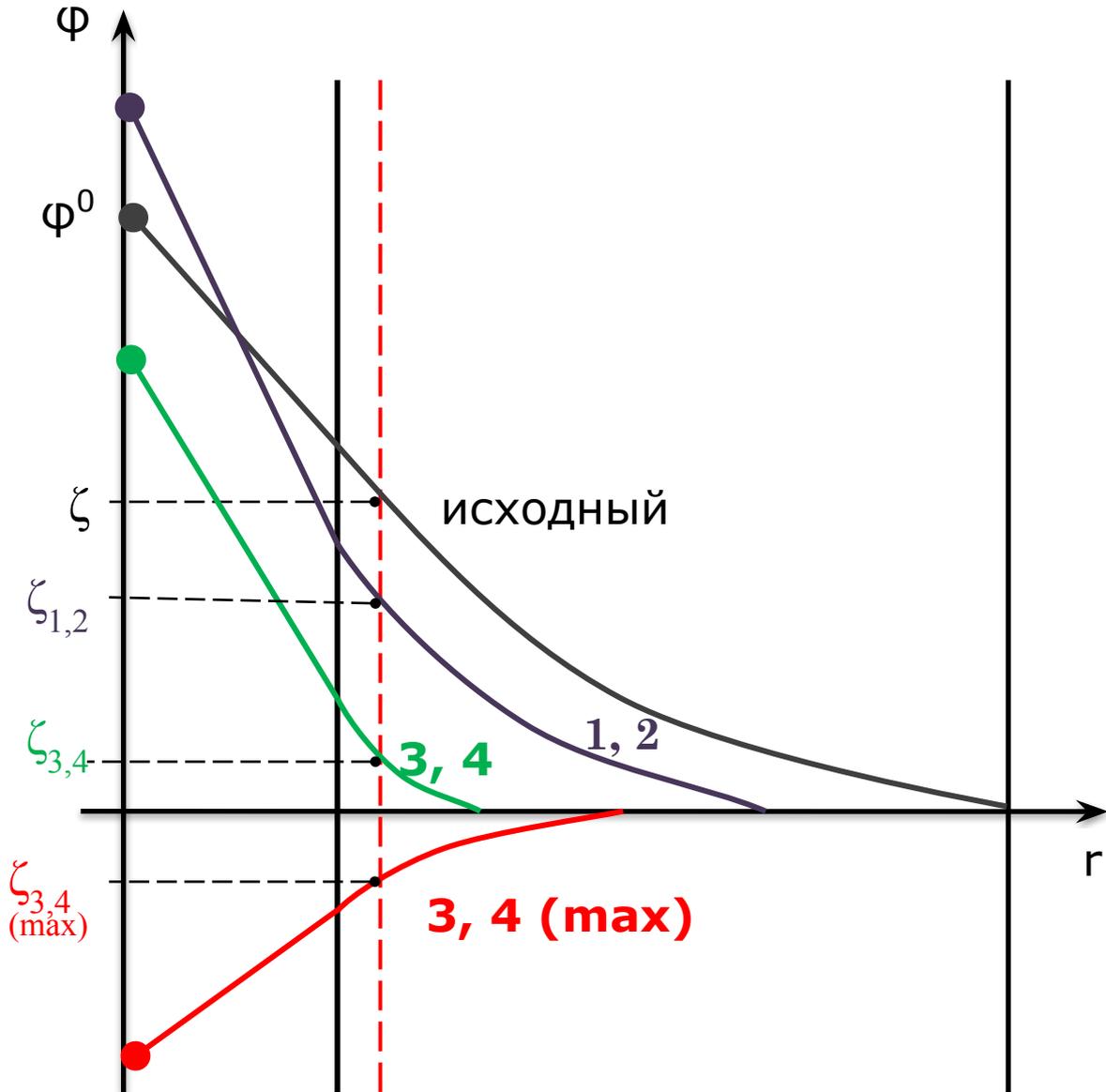
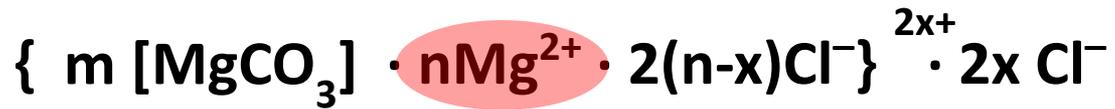
Неиндифферентный электролит

← тот, который образовал ДЭС
(стабилизатор)

- ✓ повышает φ^0
- ✓ при добавлении в большом количестве снижает ζ -потенциал вплоть до 0

→ тот, который был **в недостатке** или имеет ПОИ противоположного знака

- ✓ понижает φ^0
- ✓ при добавлении в **большом** количестве вызывает **перезарядку поверхности частицы – химическую перезарядку** (меняется знак φ^0 и ζ -потенциал на противоположный)



№	Эл-т
1	MgCl_2
2	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
3	Na_2CO_3
4	K_2CO_3

В случае 3, 4 (max) изменились знаки потенциалов ϕ^0 и ζ (произошла перезарядка поверхности частицы).



Основные факторы устойчивости коллоидных растворов

1. Величина ζ -потенциала

2. Величина электротермодинамического потенциала (ϕ)

3. Толщина диффузного слоя

4. Величина заряда гранулы



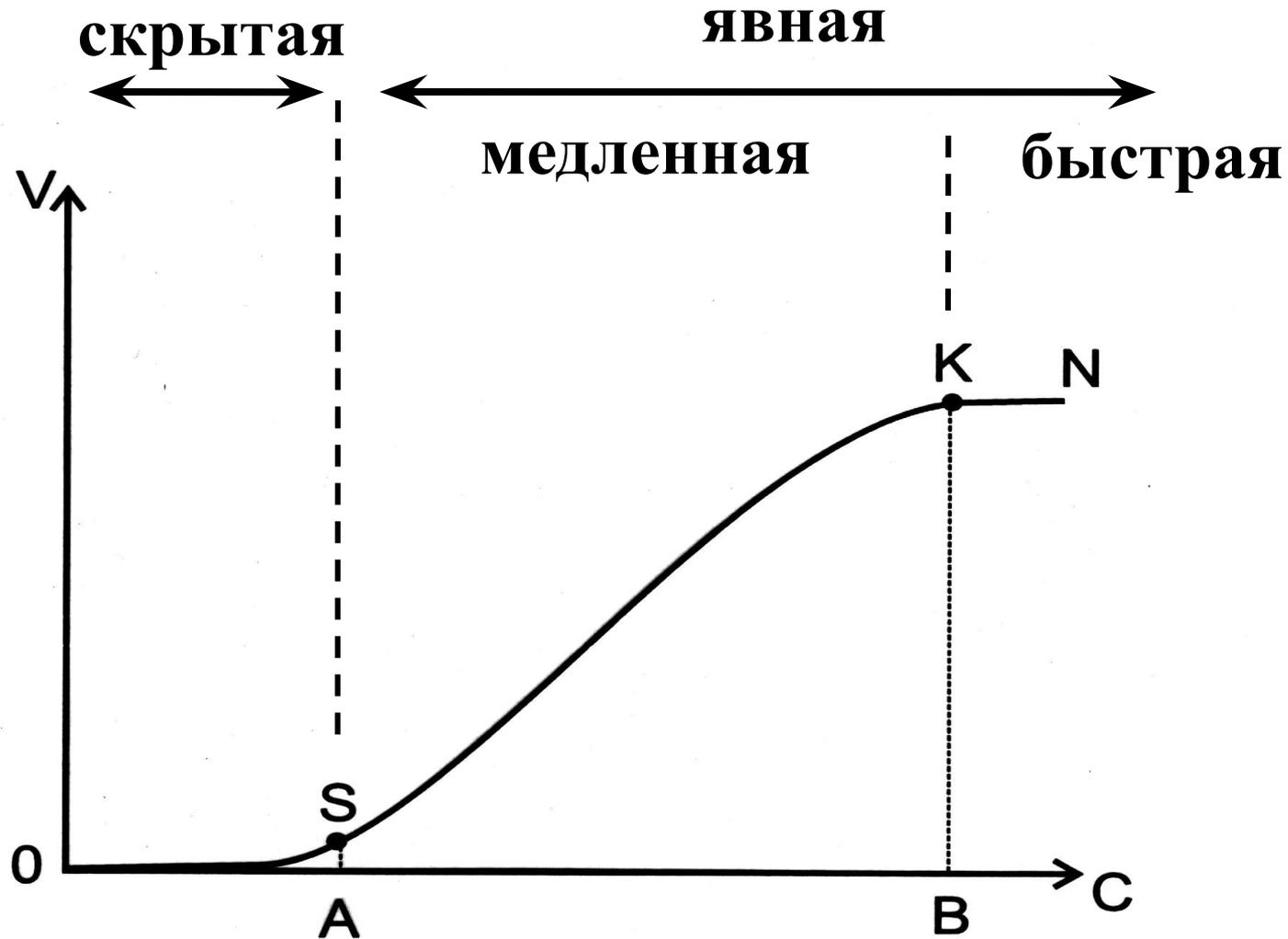
КОАГУЛЯЦИЯ - процесс укрупнения частиц дисперсной фазы золя с последующим выпадением в осадок.

Факторы, вызывающие коагуляцию:

- 1. увеличение концентрации золя;**
- 2. действие света;**
- 3. изменение температуры;**
- 4. облучение;**
- 5. добавление электролитов.**



Зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита



КОАГУЛЯЦИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

- ▣ **Порог коагуляции** – это минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию – помутнение раствора или изменение его окраски.

$$C_{нк} = \frac{C_{эл} V_{эл}}{V_{кр} + V_{эл}}$$

- ▣ $C_{нк}$ – порог коагуляции
- ▣ $C_{эл}$ – исходная концентрация раствора электролита
- ▣ $V_{эл}$ – объем раствора электролита, добавленного к коллоидному раствору
- ▣ $V_{кр}$ – объем коллоидного раствора



КОАГУЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ

$$\gamma = \frac{1}{C_{нк}} \quad \gamma\text{- коагулирующее действие}$$

Правило Шульце-Гарди:

- Коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют знак заряда, противоположный заряду гранул.
- Коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта

Коагулирующее действие иона-коагулянта прямо пропорционально его заряду в шестой степени: $\gamma = f(z^6)$

$$\gamma(\text{Na}^+) : \gamma(\text{Ca}^{2+}) : \gamma(\text{Al}^{3+}) = 1 : 64 : 729$$

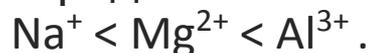


В ряду одинаково заряженных ионов, чем больше размер, тем меньше гидратируемость иона и тем больше коагулирующее действие.

- По уменьшению степени гидратации ионы можно расположить в ряды (лиотропные ряды Гофмейстера):



- Если изменение заряда и изменение гидратирующей способности несогласованны, то предпочтение отдаётся величине заряда:



Именно по заряду Mg^{2+} более сильный коагулянт, чем Na^+ или K^+ .

- Практический вывод:**

физиологический раствор NaCl нельзя заменить изотоничным ему, а значит и крови, раствором MgCl_2 , поскольку Mg^{2+} -ион обладает более сильной коагулирующей способностью, чем Na^+ .
Замена приведет к нарушению коллоидного состояния плазмы.



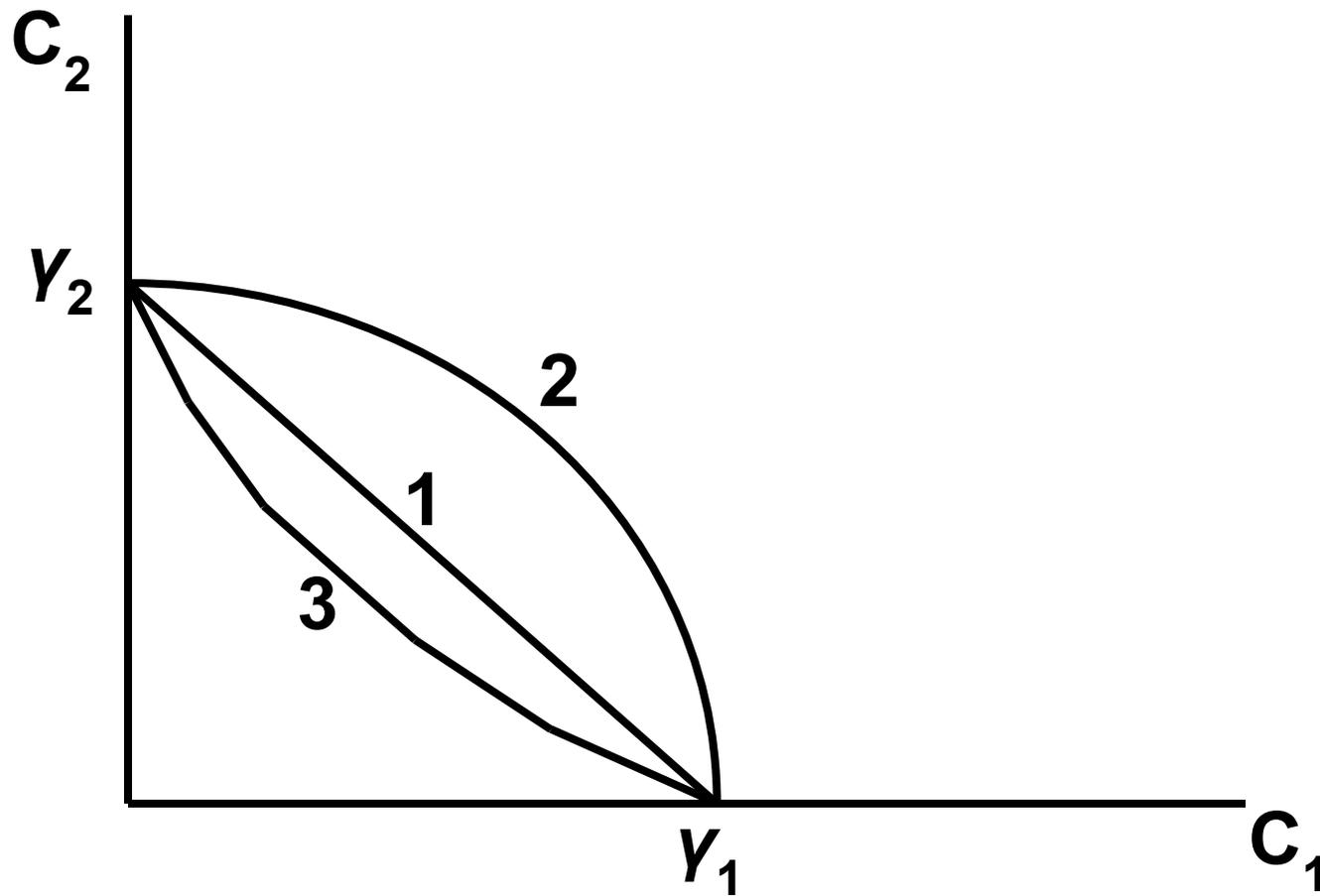
При коагуляции смесями электролитов возможны 3 случая:

1) аддитивность –

2) антагонизм –

3) синергизм –





Коагуляция смесями электролитов:

1 – аддитивность; 2 – антагонизм; 3 – синергизм



Механизм коагуляции зольей электролитами

1. Сжатие диффузного слоя
2. Избирательная адсорбция ионов с зарядом, противоположным заряду гранулы
3. Ионообменная адсорбция



Получение дисперсных систем

Диспергационные методы

- измельчение крупных образцов вещества до частиц дисперсных размеров;
- химический состав и агрегатное состояние вещества не меняется;
- затрачивается внешняя работа;
- используют для получения грубодисперсных систем.

Конденсационные методы

- **основаны на ассоциации молекул в агрегаты из истинных растворов;**
- **используют для получения высокодисперсных систем;**
- **не требуют затраты внешней работы;**
- **появление новой фазы происходит при пересыщении среды.**

Стадии конденсации

1. Зародышеобразование - возникновение центров кристаллизации в пересыщенном растворе; зародыши образуются тем легче, чем больше чужеродных частиц.

2. Рост зародышей.

3. Формирование слоя стабилизатора (ДЭС).

Физические конденсационные методы

1. Метод конденсации из паров – образование тумана в газовой фазе при понижении температуры.

Образование тумана, облаков, производство H_2SO_4 , H_3PO_4 .

2. Метод замены растворителя – раствор вещества приливают к жидкости, в которой это вещество практически не растворимо.

Получение гидрозолей серы, канифоли и др.

Химические конденсационные методы

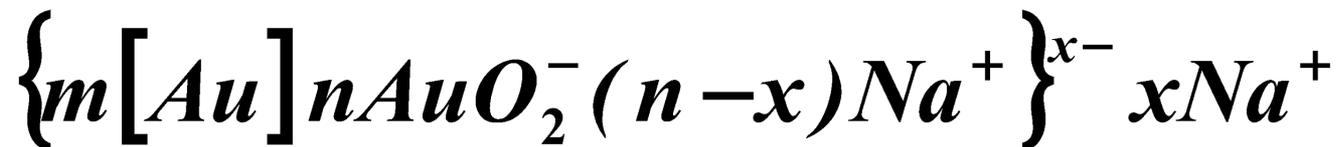
Методы основаны на образовании малорастворимых соединений в результате протекания химических реакций.

1. Реакции восстановления (получение золей Au, Ag, Pt).

Восстановление аурата натрия формальдегидом.

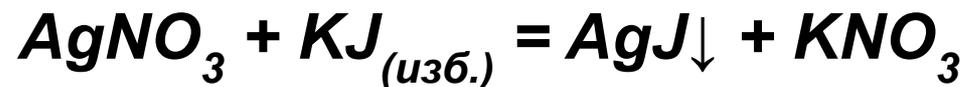


Строение мицеллы :

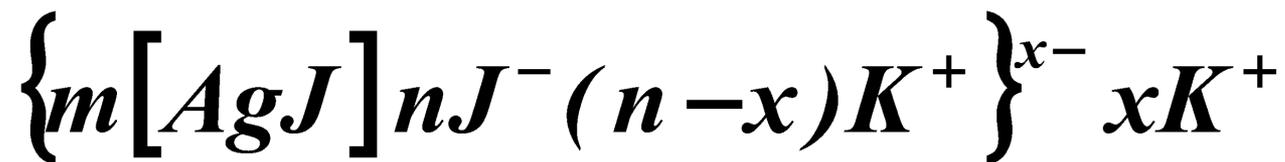


2. Реакции обмена.

Получение золя иодида серебра.

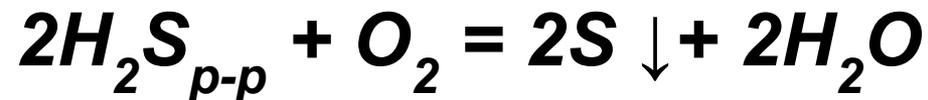


Строение мицеллы:

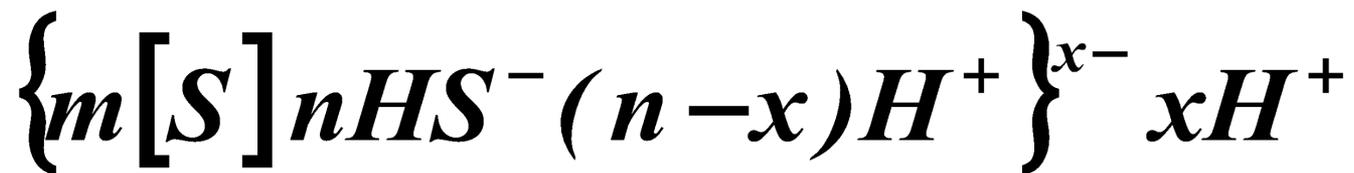


3. Реакции окисления

Образование золя серы.



Строение мицеллы:

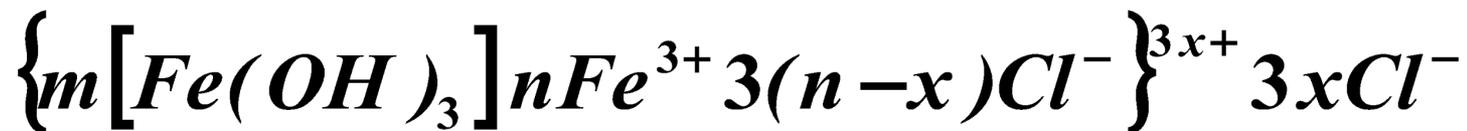


4. Реакции гидролиза

Получение золя гидроксида железа.



Строение мицеллы:



Метод пептизации

Пептизация – метод, основанный на переводе в коллоидный раствор осадков, первичные размеры которых уже имеют размеры высокодисперсных систем.

Суть метода: свежавыпавший рыхлый осадок переводят в золь путем обработки пептизаторами (растворами электролитов, ПАВ, растворителем).

Методы очистки дисперсных систем

Низкомолекулярные примеси (чужеродные электролиты) разрушают коллоидные системы.

Диализ – отделение золь от низкомолекулярных примесей с помощью полупроницаемой мембраны.

Электродиализ – диализ, ускоренный внешним электрическим полем.

Ультрафильтрация – электродиализ под давлением (гемодиализ).

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ:

РАСТВОРОВ:

Диализ

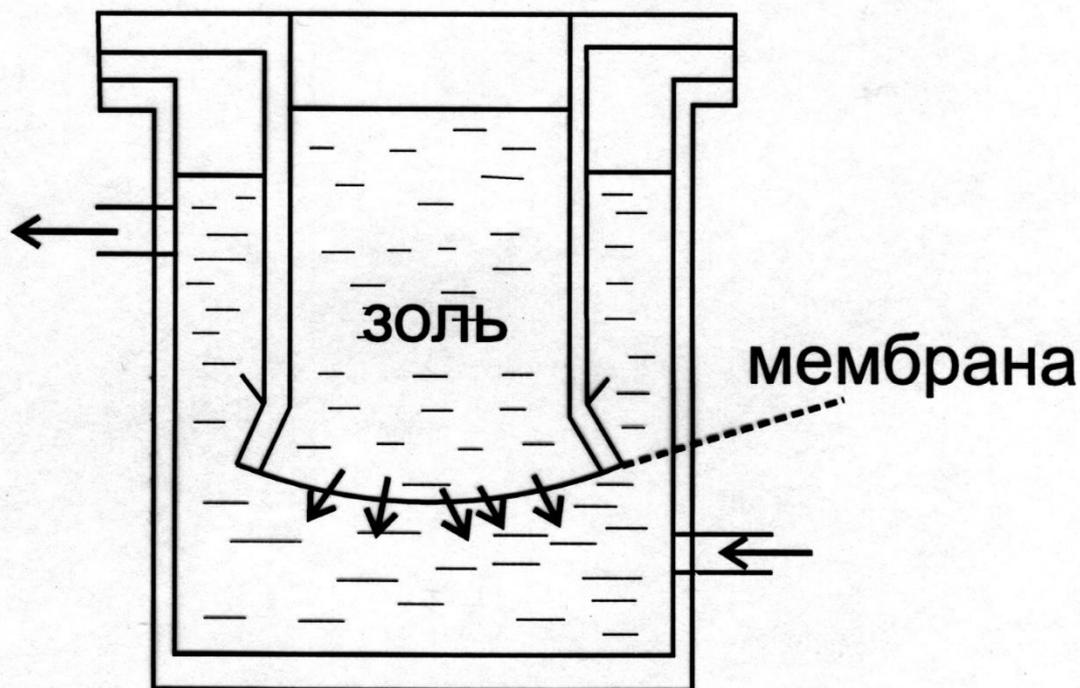


Схема диализатора



Электродиализ

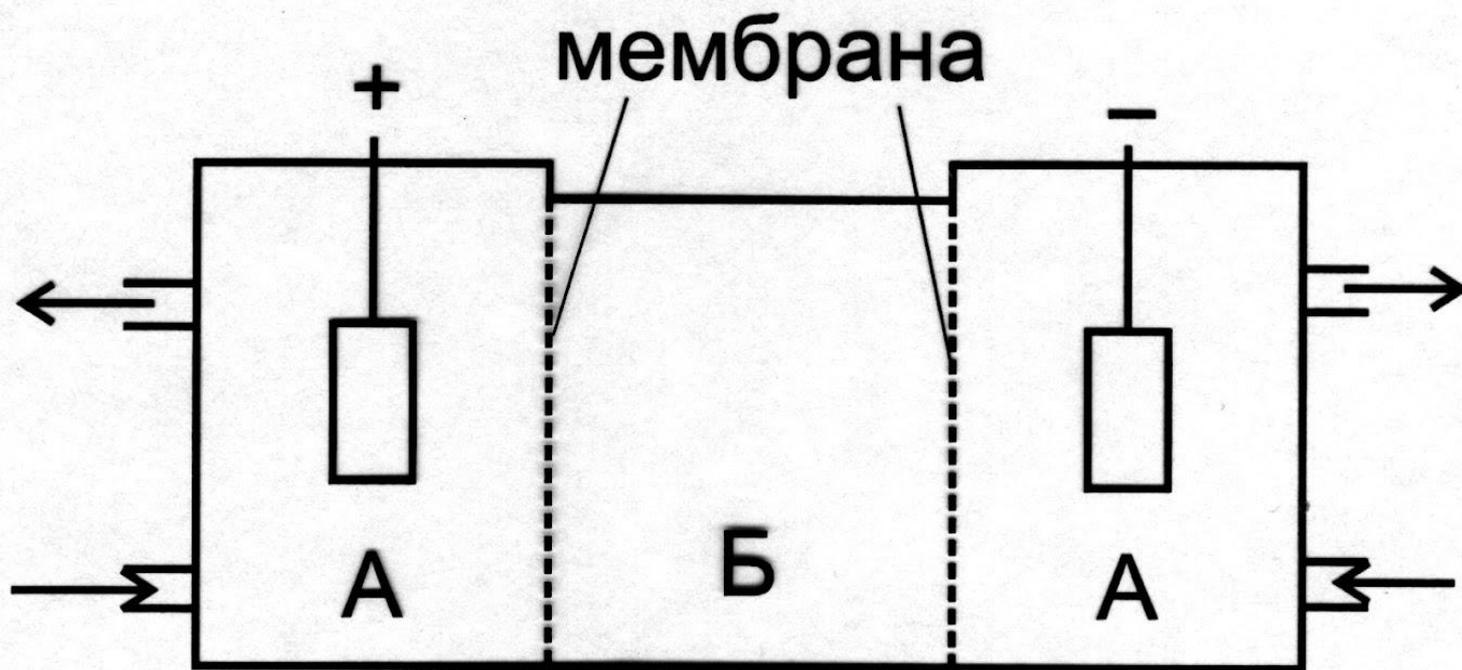
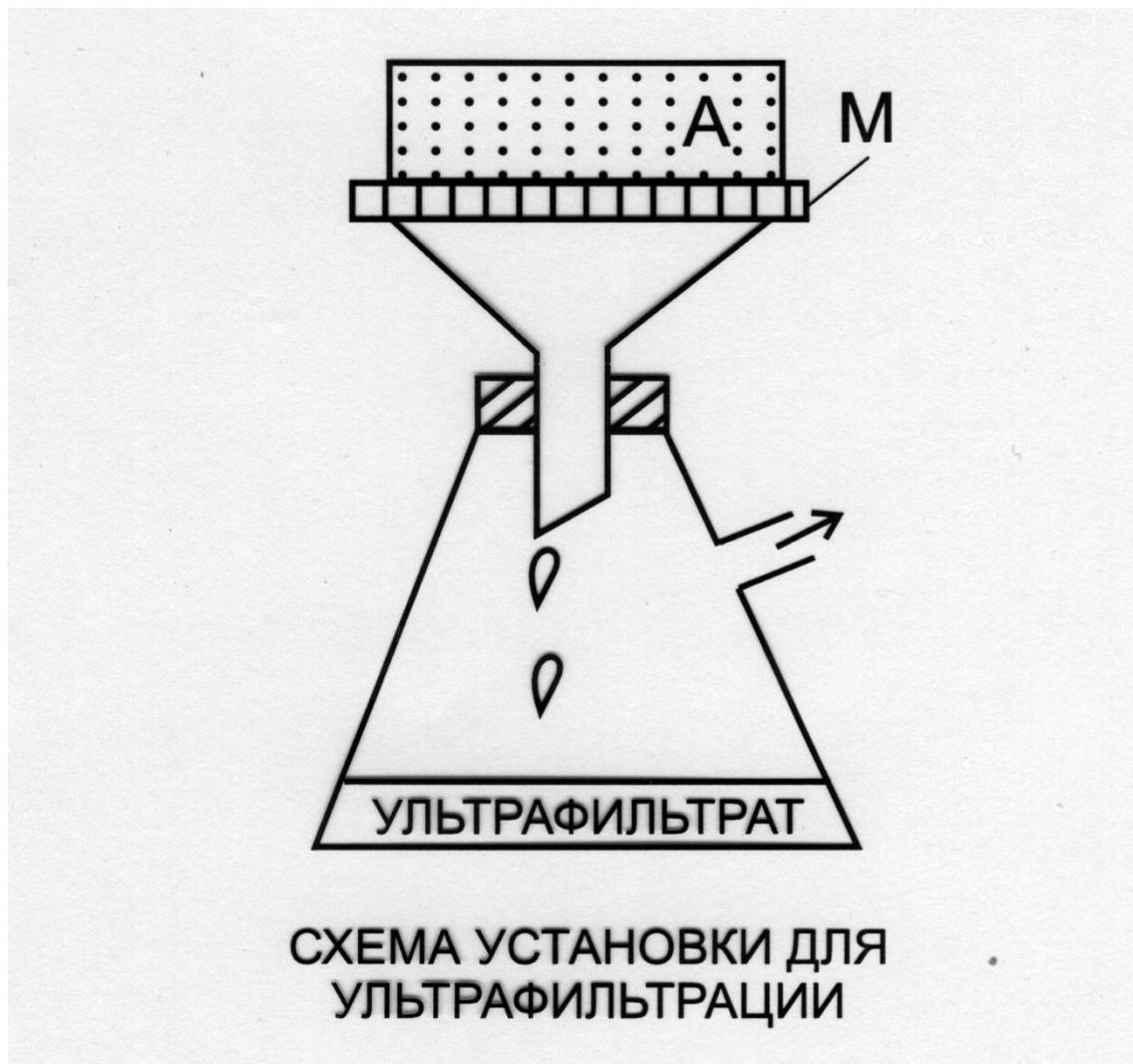


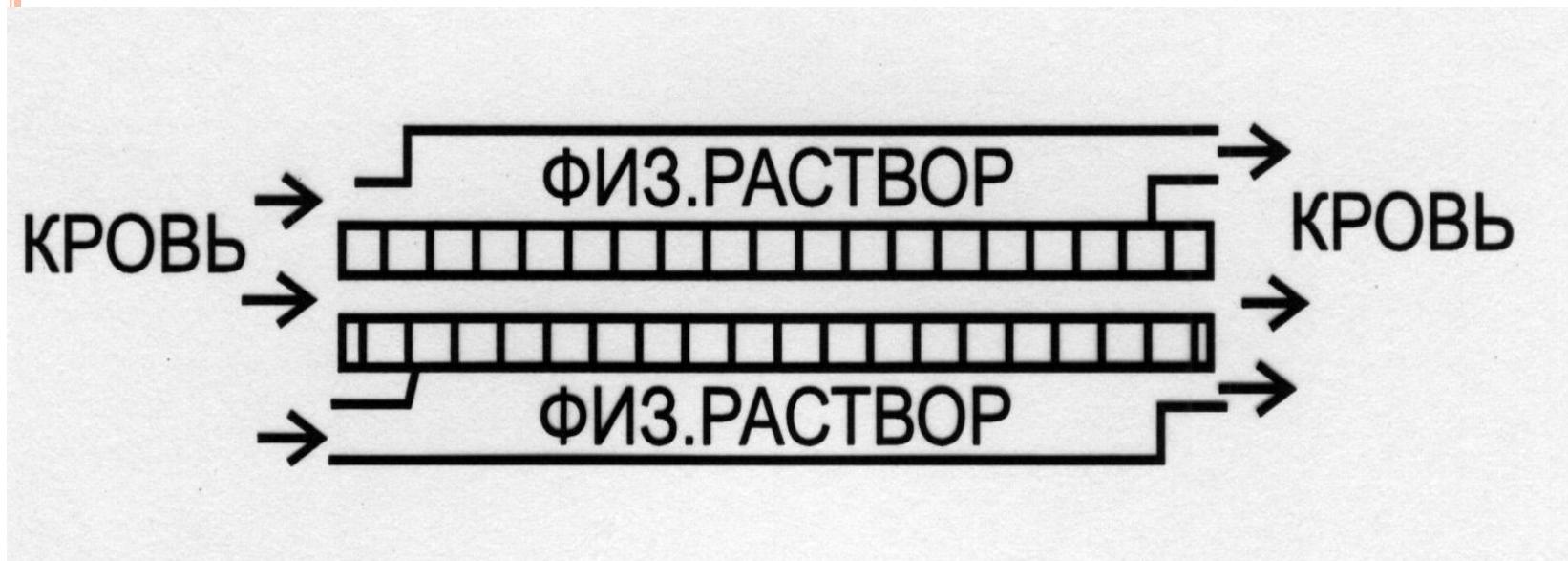
Схема электродиализатора



Ультрафилтрация



Компенсационный диализ (вивидиализ) - АИП

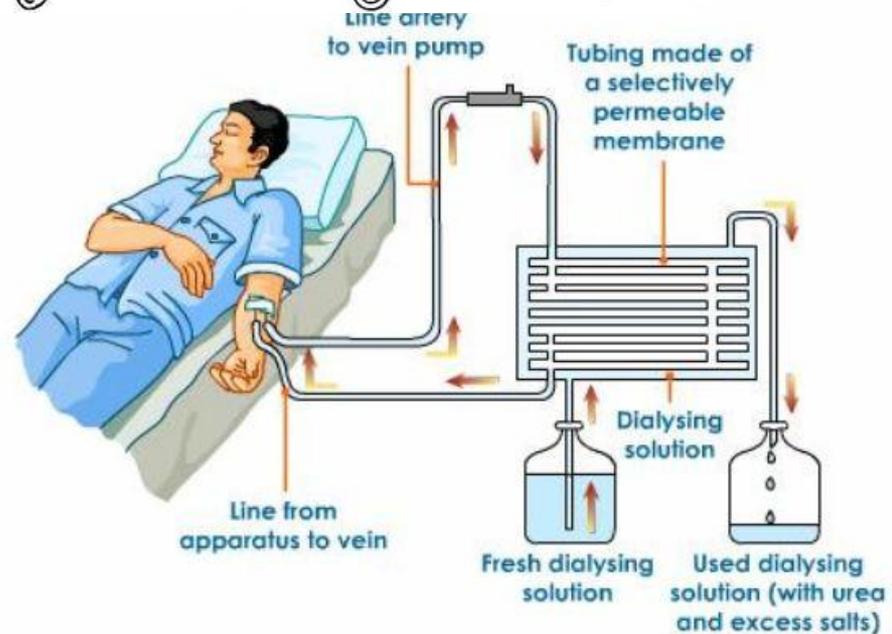
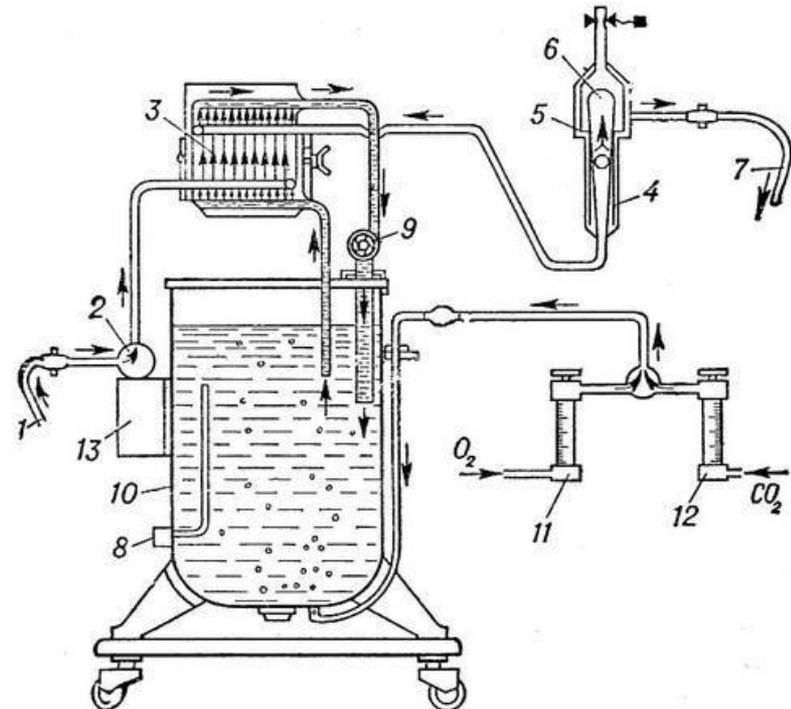


Искусственная почка - аппарат для временного замещения выделительной функции почек.

Назначение

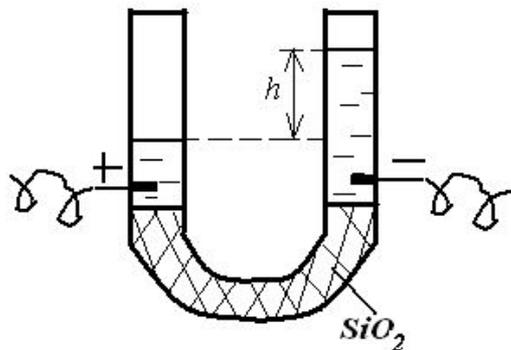
- освобождение крови от продуктов обмена
- коррекция электролитно-водного и кислотно-щелочного балансов при острой и хронической почечной недостаточности
- выведение токсических веществ при отравлениях и избытка воды при отёках.

Основная задача аппарата - очищение крови от токсичных веществ, в том числе продуктов метаболизма. При этом объём крови в пределе организма остаётся постоянным.

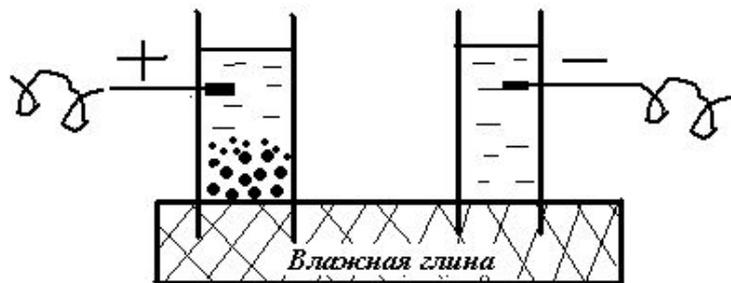


Электрокинетические явления

Электрокинетические явления были открыты профессором Московского университета Ф.Ф.Рейсом в 1808 г.



Электроосмос - явление перемещения жидкой дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы под действием электрического поля.



Электрофорез - явление перемещения дисперсной фазы относительно неподвижной жидкой дисперсионной среды под действием электрического поля



Измерение электрокинетического потенциала из явлений электрофореза и электроосмоса

Электрокинетический потенциал – потенциал, возникающий на границе скольжения фаз при их относительном перемещении в электрическом поле.

Скорость перемещения коллоидной частицы в электрическом поле зависит:

- напряженности внешнего электрического поля H ;
- от строения ДЭС коллоидной частицы – величины ζ ;
- от свойств дисперсионной среды (вязкости η , диэлектрической проницаемости ε).

Отношение линейной скорости перемещения частиц дисперсной фазы (дисперсионной среды) U , отнесенная к напряженности электрического поля H , называется *электрофоретической (электроосмотической) подвижностью* U_0 :

$$U_0 = \frac{U}{H}$$


Электрокинетический потенциал связан с электрофоретической подвижностью, *уравнением Гельмгольца – Смолуховского*:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot U_0 = \frac{\eta \cdot U}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}$$

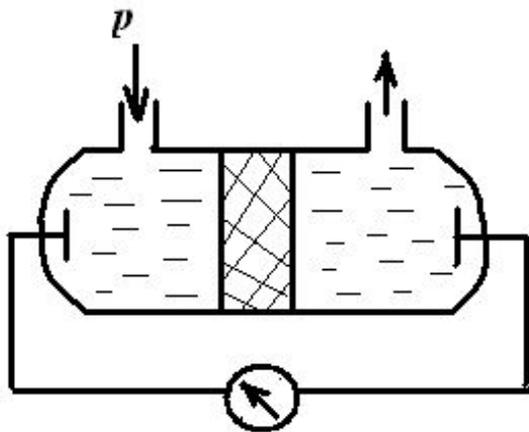
$$U = \frac{h}{t}$$

где: h – смещение границы золь - боковая жидкость за время электрофореза; t – время электрофореза.

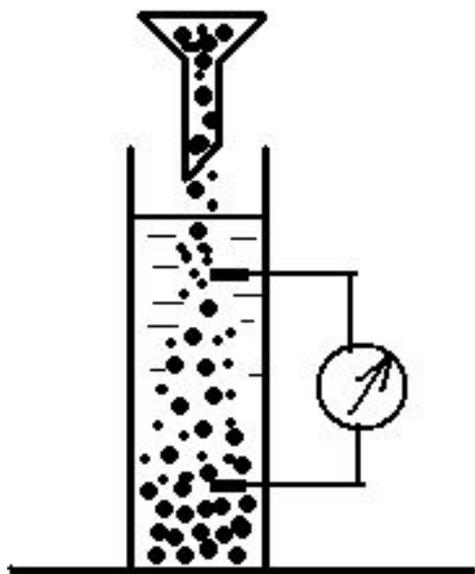
$$H = \frac{E}{l}$$

где: E – приложенная разность потенциалов;
 l – расстояние между электродами.





Потенциал течения (Квинке, 1859г) – возникновение разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.



Потенциал оседания (Дорн, 1879) – возникновение разности потенциалов при движении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды.

Открытые явления были названы **электрокинетическими**, так как в них обнаруживалась связь между скоростью протекания (кинетикой) и электрическим полем.



Особенности коллоидных растворов

Опалесценция (светорассеяние) наблюдается когда $\lambda > d$.

$$I_p \approx \frac{1}{\lambda^4}$$

Чем короче длина волны падающего света, тем больше рассеяние.

400 нм - синий, 780 нм - красный

При боковом свечении дисперсные системы имеют голубоватую окраску (атмосфера Земли), а в проходящем свете – красноватую (восход и закат Солнца).

Светомаскировка - синий свет.

Сигнализация – красный, оранжевый свет.

Окраска драгоценных камней и самоцветов

Рубин – коллоидный раствор *Cr* или *Au* в Al_2O_3 ,

Сапфир - коллоидный раствор *Ti* в Al_2O_3 ,

Аметист – коллоидный раствор *Mn* в SiO_2 .

Защита коллоидов от коагуляции

Устойчивость коллоидов к действию электролитов повышается при добавлении к ним ВМС (белков, полисахаридов: желатин, крахмал, казеин натрия).

Механизм защитного действия ВМС:

1. Макромолекулы ВМС адсорбируются на коллоидных частицах золя. Т.к. молекулы ВМС гидрофильны, то гидрофобные части золя, окруженные молекулами ВМС, становятся более гидрофильными и устойчивость их в водном растворе увеличивается.
2. Увеличиваются сольватные оболочки вокруг гидрофобных частиц, что препятствует сближению и слипанию частиц золя.

Спасибо за внимание !

